

⑫ 特許公報 (B2)

平2-34311

⑬ Int.CI. 5

B 32 B 25/08
25/20
C 08 J 7/04
// C 08 L 23:02

識別記号

CES F

序内整理番号

8517-4F
8517-4F
7446-4F

⑭ 公告 平成2年(1990)8月2日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン系樹脂組成物とシリコーンゴムとの複合成形物

⑯ 特願 昭59-32608

⑯ 出願 昭59(1984)2月24日

⑯ 公開 昭60-178046

⑯ 昭60(1985)9月12日

⑰ 発明者	斧原 正幸	東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
⑰ 発明者	河井 研二	東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
⑰ 発明者	柴田 勝	東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
⑰ 発明者	五十嵐 明	神奈川県横浜市戸塚区秋葉町472番地 富士システムズ株式会社横浜工場内
⑰ 発明者	川口 信久	神奈川県横浜市戸塚区秋葉町472番地 富士システムズ株式会社横浜工場内
⑰ 出願人	住友ベークライト株式会社	東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
⑰ 出願人	富士システムズ株式会社	東京都渋谷区恵比寿1丁目11番1号
審査官	今村 玲英子	

1

2

⑯ 特許請求の範囲

1 オレフィン系樹脂100重量部に対して、オルガノ水素シロキサン単位が少くとも30mol%以上であるオルガノ水素ポリシロキサンを0.01乃至10重量部含有する、オレフィン系樹脂組成物による成形品の表面に、付加重合型シリコーンゴムの硬化層を設けることを特長とする、オレフィン系樹脂組成物と付加重合型シリコーンゴムとの複合成形物。

2 オルガノ水素ポリシロキサンが、該分子中にビニル基又はアリル基を有することを特長とする、特許請求の範囲第1項記載のオレフィン系樹脂組成物と付加重合型シリコーンゴムとの複合成形物。

3 オレフィン系樹脂が、ポリエチレン、ポリブロピレン、エチレン-ブロピレン共重合体、エチ

レン- α -オレフィン共重合体、エチレン-ブロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体ケン化物等のエチレン系共重合体、アイオノマー樹脂、ポリブタジエン及びブタジエン系共重合体から選ばれた、1種又は2種以上の混合物であることを特長とする、特許請求の範囲第1項記載のオレフィン系樹脂組成物と付加重合型シリコーンゴムとの複合成形物。

4 オレフィン系樹脂が、ポリエチレン、ポリブロピレン、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-ブロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体ケン

化物等のエチレン系共重合体、アイオノマー樹脂、ポリブタジエン及びブタジエン系共重合体から選ばれた1種又は2種以上と、上記以外の熱可塑性樹脂との混合物であることを特長とする、特許請求の範囲第1項記載のオレフィン系樹脂組成物と付加重合型シリコーンゴムとの複合成形物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、オレフィン系樹脂組成物と付加重合型シリコーンゴムとの複合成形物に関するものである。

〔従来技術〕

一般にオレフィン系樹脂、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体は、低価格で強靭性、剛性に優れており、包装材料や医用材料として広く使用されている。しかし、これらのオレフィン系樹脂は極性のない結晶性樹脂であり、溶剤にはほとんど溶解しない為、金属やプラスチックとは極めて接着しにくいとされてきた。

そこで従来は、コロナ放電処理などの物理的処理、あるいは重クロム酸-硫酸混液等による化学的処理によって、表面酸化を行ない、カルボニル基などの極性基を有する酸化皮膜を生成させ、これらの処理品同士をエポキシーポリアミド系、二トリルゴム系、イソシアネート系、シアノアクリレート系の接着剤等によつて接着させる試みがなされてきたが、いずれの場合にも充分実用的な接着強度の得られるものは、非常に少ない。

また、この様にして表面処理したオレフィン系樹脂へ、溶剤で希釈した別の樹脂をコーティングしても、ほとんどの場合簡単に剥離し、複合一体化することは困難である。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、低価格でありながら強靭性、剛性に優れ、医療用具や包装材料として広く使用されているオレフィン系樹脂と、高価格で強度が乏しいが生体適合性等に優れたシリコーンゴムとを複合一体化し、熱水やオートグレーブ処理に対しても剥離せず耐久性のある、主として医療用素材あるいは工業用用途等に有益な素材を提供することにある。

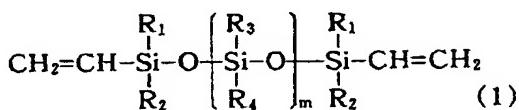
〔発明の構成〕

本発明者らは先に特願昭58-203699号等に於い

て、ある特定処方の軟質塩化ビニル樹脂に、ある特定処方の付加重合型液状シリコーンゴムを塗布し加熱することによつて、両者が強力に接着することを見出しているが、さらに研究を進める中で、オレフィン系樹脂中にオルガノ水素ポリシリコンを添加することによつて、ほとんど全ての付加重合型シリコーンゴムとの接着が可能になることを見出し、鋭意検討を進めて本発明を完成させるに至つた。

即ち、本発明は、オレフィン系樹脂100重量部に対してオルガノ水素シリコン単位が少くとも30mol%以上であるオルガノ水素ポリシリコンを0.01乃至10重量部含有する、オレフィン系樹脂組成物と付加重合型シリコーンゴムとの複合成形物に関するものである。

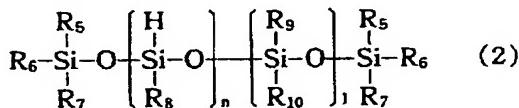
本発明に於ける付加重合型液状シリコーンゴムとは、一般式(1)に示されるビニル基含有のポリシリコンと、一般式(2)に示されるオルガノ水素ポリシリコン、及び白金系触媒よりなり、必要に応じて補強材としてのシリカ等を添加したもので、加熱によつてゴム状に硬化し得るものである。



式中

[R₁～R₄：炭素数6以下の同種又は異種の1価の炭化水素基]

m：正の整数]



式中

[R₅、R₇～R₁₀：炭素数6以下の同種又は異種の1価の炭化水素基]

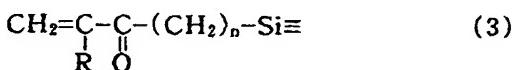
R₆：水素基又は炭素数3以下の同種又は異種の1価の炭化水素基

n：2以上100以下の整数

1：0又は100以下の正の整数]

また、一般にいわゆる自己接着性シリコーンゴムと云われるものに示される成分として、エポキシ化合物、カルボン酸無水物、一般式(3)に示され

るアクリロキシアルキル基含有のシラン又はシリカサン、あるいは不飽和炭化水素基含有のオキシラン化合物の内、1種以上を含むものであつても、基本的に第(1)式、第(2)式に示される成分を含んでいればなんら問題はなく、このような接着性向上の為の成分の添加は、さらに相乗効果を生み出す。

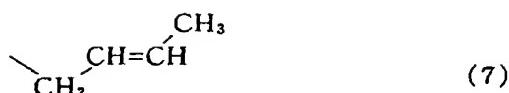
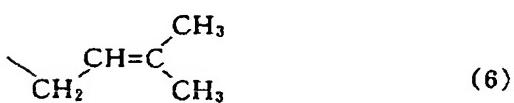
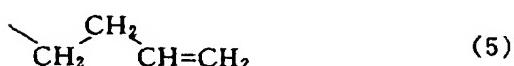
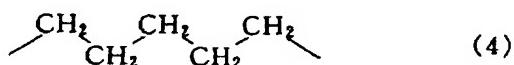


[式中 R : CH₃又はH基

n : 1以上3以下の整数]

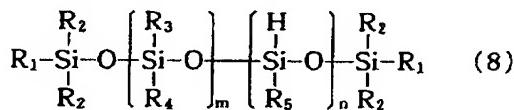
本発明に於けるオレフィン系樹脂組成物とは、主成分が低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-ブロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体ケン化物等のエチレン系共重合体、アイオノマー、ポリブタジエン、及びブタジエン系共重合体等から選ばれた、単体ポリマー、又は二種以上の混合物を主成分としており、分子内に不飽和二重結合を比較的多く含有しているものが好ましい。

例えばポリエチレンは、本来第(4)式に示すようなCH₂の直鎖状の分子構造を有しているが、重合条件によって第(5)式、第(6)式、及び第(7)式のような不飽和二重結合が分子鎖中に生成している場合が多い。高密度ポリエチレンの場合でも、末端ビニル基が赤外スペクトルから確認されていることも周知であり、このような不飽和二重結合が多く残留していることが好ましい。



5 この様な不飽和二重結合を含有するオレフィン系樹脂に、オルガノ水素ポリシリカサンが添加されたものが、本発明に於けるオレフィン系樹脂組成物である。

オルガノ水素ポリシリカサンとは、一般式(8)に示されるオルガノ水素シリカサン基含有のポリシリカサンであつて、オルガノ水素シリカサン単位を少くとも30mol%以上、好ましくは40mol%以上含有するものである。さらに、一般式(9)に示される、該分子中にビニル基等の不飽和炭化水素基を含有するオルガノ水素ポリシリカサンの様なものも使用することができる。



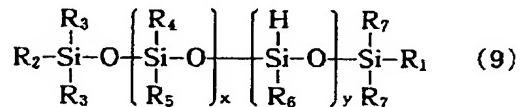
式中

[R₁ : 水素基又は炭素数3以下の1価の炭化水素基

R₂~R₅ : 炭素数6以下の1価の炭化水素基

m : 0又は100以下の正の整数

n : 3以上100以下の正の整数]



式中

[R₁、R₂ : 一方がビニル基又はアリル基で、他方がビニル基又はアリル基又は炭素数3以下の1価の炭化水素基

35 R₃~R₇ : 炭素数6以下の1価の炭化水素基

x : 0又は100以下の正の整数

y : 3以上100以下の正の整数]

これら一般式(8)、及び(9)に示されるオルガノ水素ポリシリカサンの、オレフィン系樹脂に対する

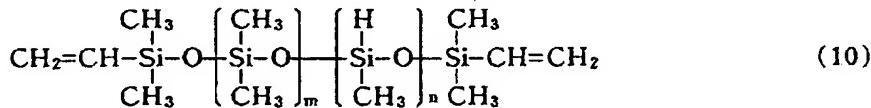
40 添加量はオルガノ水素シリカサン基の含有率によつて異なるが、一般にオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.01乃至10重量部、好ましくは0.5乃至5.0重量部が最適であつて、0.01重量部未満では接着力が不十分であり、又10重量部を越える

と滑性が強くなり過ぎて加工が困難となつたり、著しく白化したりする場合がある。

本発明に於ける接着の機構は、基本的には本発明者らの先願特許である特願昭58-203699号等で推定している。軟質塩化ビニル系樹脂とシリコーンゴムとの接着機構とほぼ同様であると考えられる。即ち、オレフィン系樹脂組成物中に存在するオレフィン系樹脂、及び／又はオルガノ水素ポリシロキサン中の不飽和炭化水素基への、付加重合型液状シリコーンゴム中のヒドロシリル基の付加反応、及びオレフィン系樹脂組成物中に存在するオルガノ水素ポリシロキサン中のヒドロシリル基の、付加重合型液状シリコーンゴム中の不飽和炭化水素基への付加反応による接着と考えられ、従来の様に極性基の導入による接着ではなく付加反応を利用した接着である為、その接着力は極めて強力である。

本発明に於けるオレフィン系樹脂組成物中のオレフィン系樹脂に於いて、添加される添加剤は特に制限されないが、酸化防止剤としてのBHT、亜リン酸エステル、メルカプタン系化合物、有機ジスルフィド系化合物、あるいは光安定剤としての有機スズ系化合物等は、本発明に於ける付加反応の阻害要因になる傾向がある為、それらの使用に於いては添加量を可能な限り減少させることが好ましい。

本発明に於けるシリコーンゴムとオレフィン系樹脂との複合成形物の製造方法は特に限定しないが、付加重合型液状シリコーンゴム、又は該付加重合型液状シリコーンゴムをトルエン、ヘキサン等の溶媒に溶解させた溶液を、予じめ成形された*



[式中、 $m=25\sim30$

$n=70\sim75$]

一方、低密度ポリエチレン（住友化学工業製F101）、エチレン-プロピレン共重合体（住友化学工業製S-131）、及びプロピレンホモポリマー（住友化学工業製FS-1012）を用意し、これらの単体オレフィン系樹脂各々100重量部に対して、オルガノ水素ポリシロキサンNo.1及びNo.2を各々第1表に示した量を添加したもの、及び比

*オレフィン系樹脂組成物からなる成形品の表面に、ディツピング法、スプレー法等の方法でコーティングし、40乃至130°C、好ましくは実用上熱変形しない最高の温度で、3分乃至5時間、好ましくは10分乃至2時間かけて加熱するものである。

本発明に於けるオレフィン系樹脂組成物とシリコーンゴムとの複合成形物は、例えば医療分野に於いては、カニューラをはじめ、血管カテーテル等の血液関連医療用具、尿管カテーテル等の泌尿器関連医療用具などに巾広く応用でき、シリコーンのもつ抗血栓性、組織適合性と、オレフィン系樹脂のもつ強靭性、腰の強さなどの長所を両立した、優れた複合成形物を提供する。また、本複合成形物は医療分野のみならず、シリコーンゴムの無毒性、耐热水性等を利用して、レトルト包装等の包装材料、あるいは工業用途といった巾広い分野に応用が可能である。

〔発明の効果〕
20 以下、実施例によつて本発明の効果を説明する。

実施例 1

オルガノ水素ポリシロキサンNo.1として、25°Cに於ける粘度が約50CSであり、1分子中のメチル水素ポリシロキサン単位が約60mol%であるメチル水素ポリシロキサンを70重量%含有するn-ヘキサン溶液を調整した。又、分子内にビニル基を有するオルガノ水素ポリシロキサンNo.2として、第10式に示すポリシロキサンを70重量%含有するn-ヘプタン溶液を調整した。

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

になるようにしてはさみ、110℃の恒温槽にて90分間加熱し付加重合型液状シリコーンゴムの硬化を行なつた。

こうして得られた試験片を用いて、室温で180°の剥離試験を行ない接着力を比較した。

* 結果は第1表に示した通りで、本発明に於けるオレフィン系樹脂組成物は、一般的の市販の付加重合型液状シリコーンゴムと強固に接着一体化できることが明らかである。

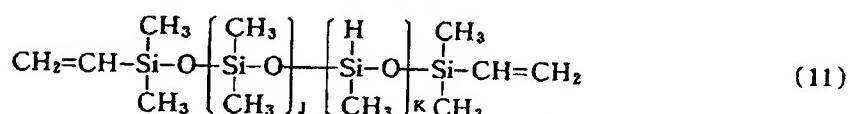
第 1 部

オレフイン系樹脂組成物・付加重合型シリコーンゴム複合形物	オレフイン系樹脂組成物(phr)	試験片No.	実施例						比較例		
			①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
低密度ポリエチレン	100	100	—	—	—	—	—	100	—	—	—
エチレン-プロピレン共重合体	—	—	100	100	—	—	—	—	100	—	—
プロピレンホモポリマー	—	—	—	—	100	100	—	—	—	100	—
オルガノ水素ボリシロキサンNo.1	1.5	—	1.5	—	2.0	—	—	—	—	—	—
オルガノ水素ボリシロキサンNo.2	—	1.5	—	1.5	—	2.0	—	—	—	—	—
市販付加重合型液状シリコーンゴム	Ⓐ 信越化学工業㈱KE-1910						Ⓑ トーレ・シリコーン㈱ SE6720	Ⓐ			Ⓑ
180°剥離強度 (kg/10%)	3.8	4.1	3.2	3.9	1.9	2.1	0.5	0.1	0		

寒施例 2

低密度ポリエチレン(住友化学工業製F101)100重量部に対して、第4式で示されるメチル水素ポリシロキサンの80重量%のヘキサン溶液

25*1.5重量部をブレンダーにて混合した後、造粒し、
40m/m押出機にて内径5m/m、外径7m/m
のチューブを成形した。



(式中、 $J=33\sim40$)

K=60~67)

一方、付加重合型液状シリコーンゴム（信越化学工業㈱製KE-1920）の20重量%トルエン溶液を調整した。次に上記チューブを1mの長さに切断したのち、上記液状シリコーンゴムのトルエン溶液を注射筒で約10cc採取し、チューブ内に注入してチューブ内面のコーティングを行なつた。

次いで30分間風乾した後、熱風乾燥機中にて、
100°Cで2時間加熱し、外面が低密度ポリエチレン、
内面が付加重合型シリコーンゴムの二層チューブ(チューブA)を得た。全く同様にして、メ

チル水素ポリシリコサンを添加しないで、二層チューブ（比較例チューブ）を得た。これら二種の
35 チューブを各々 5 本づつ、50% エタノール水溶液中で超音波洗浄した。

洗浄後、合計10本のチューブを取り出し、ナイフで縦方向に切断し目視によつて観察すると、本発明に於けるチューブAは、5本全部が完全に接着40 一体化されていたのに対し、比較例チューブ5本のうち4本には部分的な剝離がみられ、その内1本はシリコーンゴム層がほとんどチューブ状のまま剝離しており、その接着性が不十分、且つバラツキが大きいことが判つた。